

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001 年 8 月 9 日 (09.08.2001)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 01/56953 A1

- (51) 国際特許分類: C06D 5/00, B60R 21/26 Jianzhou) [CN/JP]; 〒671-1254 兵庫県姫路市網干区余子浜 1903-3 Hyogo (JP). 大和 洋 (YAMATO, Yo) [JP/JP]; 〒671-1234 兵庫県姫路市網干区新在家 940 Hyogo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/00711
- (22) 国際出願日: 2001 年 2 月 1 日 (01.02.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願 2000-27647 2000 年 2 月 4 日 (04.02.2000) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイセル化学工業株式会社 (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒590-8501 大阪府堺市鉄砲町 1 番地 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 古谷 馨, 外 (FURUYA, Kaoru et al.) ; 〒103-0007 東京都中央区日本橋浜町 2-17-8 浜町花長ビル 6 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 呉 建州 (WU,

(54) Title: GAS-GENERATING AGENT COMPOSITION COMPRISING TRIAZINE DERIVATIVE

(54) 発明の名称: トリアジン誘導体を含むガス発生剤組成物

(57) Abstract: A gas-generating agent composition comprising (a) a triazine derivative and (b) a basic metal nitrate, and optionally (c) a binder and/or (d) an additive. The gas-generating agent composition is reduced in toxicity and exhibits an enhanced burning velocity and a lowered burning temperature.

(57) 要約:

低毒性で、燃焼速度が大きく、燃焼温度が低い、エアバッグ用のガス発生剤組成物を提供する。

(a) トリアジン誘導体、(b) 塩基性金属硝酸塩、(c) バインダ又は (c) バインダ及び (d) 添加剤を含有するガス発生剤組成物である。

WO 01/56953 A1

## 明細書

## トリアジン誘導体を含むガス発生剤組成物

## 発明の属する技術分野

本発明は、自動車等のエアバッグ拘束システムに適したガス発生剤組成物、その成型体及びそれらを用いたエアバッグ用インフレーターに関する。

## 従来技術

自動車における乗員保護装置としてのエアバッグ用ガス発生剤としては、従来からアジ化ナトリウムを用いた組成物が多用されてきた。しかし、アジ化ナトリウムの人体に対する毒性 $[LD_{50} (oral-rat) = 27 \text{ mg/kg}]$ や取扱い時の危険性が問題視され、それに替わるより安全ないわゆる非アジド系ガス発生剤組成物として、各種の含窒素有機化合物を含むガス発生剤組成物が開発されている。

例えば、米国特許4,909,549号には、水素を含むテトラゾール、トリアゾール化合物と酸素含有酸化剤との組成物が開示されている。米国特許4,370,181号には、水素を含まないピテトラゾールの金属塩と酸素を含まない酸化剤とからなるガス発生剤組成物が開示されている。米国特許4,369,079号には、水素を含まないピテトラゾールの金属塩とアルカリ金属硝酸塩、アルカリ金属亜硝酸塩、アルカリ土類金属硝酸塩、アルカリ土類金属亜硝酸塩及びこれらの混合物からなるガス発生剤組成物が開示されている。米国特許5,542,999号には、GZT, TAGN, NG (ニトログアニジン)、NTO等の燃料、塩基性硝酸銅、有毒ガスを低減する触媒とクーラント剤からなるガス発生剤が開示されている。特開平10-72273号には、ピテトラゾール金属塩、ピテトラゾールアンモニウム塩、アミノテトラゾールと硝酸アンモニウムからなるガス発生剤が開示されている。

しかしながら、上記の非アジド系ガス発生剤組成物は、燃焼温度、燃焼速度、相移転、一酸化炭素及び窒素酸化物の生成量、ガス発生効率などに問題がある。

例えば、前記の米国特許 4, 3 6 9, 0 7 9 号のガス発生剤組成物は、燃焼温度が高く、実際に使われると、大量のクーラントが必要となる。米国特許 5, 5 4 2, 9 9 9 号の組成物は、燃焼速度が小さく、短時間で完全燃焼できない恐れがある。特開平 1 0 - 7 2 2 7 3 号のガス発生剤は、使用温度範囲において硝酸アンモニウムの相転移による形状変化によって、ガス発生剤成型体が破損し、安定的に燃焼できなくなる。また、前記のこれらの非アジド系ガス発生剤に関する先行技術では、ガス発生剤の燃料がテトラゾール類、ニトログアニジン、TAGN 等が使用されているが、これらの化合物はすべて危険物に属するものであり、取り扱い時には安全上十分な注意が要求される。

#### 本発明の開示

従って、本発明の課題は燃焼温度が低く、燃焼速度が大きく、一酸化炭素及び窒素酸化物の生成量が少なく、燃焼安定性がよく、取り扱い時の安全性が高いガス発生剤組成物、その成型体及びそれらを用いたエアバッグ用インフレーターを提供することにある。

本発明は、(a) トリアジン誘導体及び (b) 酸化剤を含有するガス発生剤組成物を提供する。

また本発明は、上記のガス発生剤組成物から得られる単孔円柱状、多孔円柱状又はペレット状の成型体を提供する。

更に、本発明は、上記のガス発生剤組成物及び成型体を用いたエアバッグ用インフレーターを提供する。

本発明のガス発生剤組成物及びその成型体は、低毒性で危険性が小さいので取り扱いが容易であり、燃焼速度が大きく、燃焼温度が低く、更に燃焼時に一酸化炭素や窒素酸化物の生成量が少ない。

#### 発明の実施の形態

本発明で用いる (a) 成分のトリアジン誘導体は、毒性も低く、更に (b) 成分と組み合わせた場合には燃焼温度が低く、燃焼速度が大きくなるので好ましい。

トリアジン誘導体としては、トリアジン（1，2，3-トリアジン、1，2，4-トリアジン、1，3，5-トリアジン）、メラミン、トリヒドラジノトリアジン、トリメチロールメラミン、アルキル化メチロールメラミン、アンメリン、アンメリド、アンメランド、シアヌル酸、シアヌル酸エステル等のシアヌル酸誘導体、メラム、メレム、メラミンの硝酸塩、メラミンの過塩素酸塩、ジニトロアメルリン等のメラミンのニトロ化合物から選ばれる1種以上が挙げられる。

これらの中でも、LD<sub>50</sub> (oral-rat) が3161mg/kgで、燃安定性が高く、取り扱い時にも安全で価格が低いメラミン、トリヒドラジノトリアジン（THT）が好ましい。

本発明で用いる（b）成分の酸化剤は、酸素酸塩、金属酸化物、金属複酸化物、金属過酸化物及び塩基性金属硝酸塩から選ばれる1種以上が挙げられ、これらの中でも塩基性金属硝酸塩が好ましく、特に塩基性硝酸銅が好ましい。

酸素酸塩としては、アンモニウム、アルカリ金属及びアルカリ土類金属から選ばれたカチオンと、硝酸、亜硝酸、塩素酸及び過塩素酸から選ばれる水素を含まないアニオンとからなるものが挙げられる。

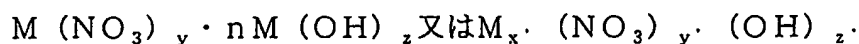
このような酸素酸塩としては、例えば、硝酸アンモニウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硝酸マグネシウム、硝酸ストロンチウム等の硝酸のアンモニウム塩、アルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩；亜硝酸アンモニウム、亜硝酸ナトリウム、亜硝酸カリウム、亜硝酸マグネシウム、亜硝酸ストロンチウム等の亜硝酸のアンモニウム塩、アルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩；塩素酸アンモニウム、塩素酸ナトリウム、塩素酸カリウム、塩素酸マグネシウム、塩素酸バリウム等の塩素酸のアンモニウム塩、アルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩；過塩素酸アンモニウム、過塩素酸ナトリウム、過塩素酸カリウム、過塩素酸マグネシウム、過塩素酸バリウム等の過塩素酸のアンモニウム塩、アルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩が挙げられる。

金属酸化物、金属過酸化物及び金属複酸化物としては、銅、コバルト、鉄、マ

ンガン、ニッケル、亜鉛、モリブデン及びビスマスの酸化物、過酸化物又は複酸化物を挙げることができる。

このような金属酸化物、金属過酸化物及び金属複酸化物としては、例えば、 $\text{CuO}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{CoMoO}_4$ 、 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 又は $\text{Bi}_2\text{O}_3$ を挙げることができる。

塩基性金属硝酸塩は、一般に次のような式で示される一連の化合物である。また、さらに水和水を含む化合物も存在する場合がある。式中、 $M$ は金属を、 $x'$ は金属数を、 $y$ 、 $y'$ は $\text{NO}_3$ イオン数を、 $z'$ は $\text{OH}$ イオン数を、 $n$ は $M(\text{NO}_3)_y$ 部分に対する $M(\text{OH})_{z'}$ 部分の比を示すものである。



前記式に相当するものの例としては、金属 $M$ として銅、コバルト、亜鉛、マンガ、鉄、モリブデン、ビスマス、セリウムを含む、 $\text{Cu}_2(\text{NO}_3) \cdot (\text{OH})_3$ 、 $\text{Cu}_3(\text{NO}_3)(\text{OH})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$ 、 $\text{Zn}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}_4(\text{NO}_3)(\text{OH})_{11} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Bi}(\text{NO}_3)(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3(\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ が挙げられる。

塩基性金属硝酸塩としては、塩基性硝酸銅、塩基性硝酸コバルト、塩基性硝酸亜鉛、塩基性硝酸マンガ、塩基性硝酸鉄、塩基性硝酸モリブデン、塩基性硝酸ビスマス及び塩基性硝酸セリウム等から選ばれる1種以上が挙げられ、これらの中でも塩基性硝酸銅が好ましい。

塩基性硝酸銅は、酸化剤としての硝酸アンモニウムに比べると、使用温度範囲において相転移がなく、融点が高いので、熱安定性が優れている。更に、塩基性硝酸銅は、ガス発生剤の燃焼温度を低くするように作用するので、窒素酸化物の生成量も少なくできる。

本発明のガス発生剤組成物が(a)及び(b)成分を含有するものである場合、(a)成分の含有量が好ましくは5～60重量%、より好ましくは5～50重量%、

更に好ましくは10～30重量%、(b)成分の含有量が好ましくは40～95重量%、より好ましくは50～95重量%、更に好ましくは70～90重量%である。

組成物が(a)及び(b)成分を含有するものである場合の好ましい一実施形態としては、(a)メラミン及び(b)塩基性硝酸銅を含有するものが挙げられる。この場合の含有量は(a)メラミン15～45重量%、好ましくは15～25重量%及び(b)塩基性硝酸銅55～85重量%、好ましくは75～85重量%である。

組成物が(a)及び(b)成分を含有するものである場合の好ましい他の実施形態としては、(a)トリヒドラジノトリアジン及び(b)塩基性硝酸銅を含有するものが挙げられる。この場合の含有量は(a)トリヒドラジノトリアジン15～45重量%、好ましくは15～25重量%及び(b)塩基性硝酸銅55～85重量%、好ましくは75～85重量%である。

本発明のガス発生剤組成物には、成型体の強度を高めるため、更に(c)成分のバインダを配合することができる。

バインダとしては、カルボキシメチルセルロース(CMC)、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩(CMCNa)、カルボキシメチルセルロースカリウム塩、カルボキシメチルセルロースアンモニウム塩、酢酸セルロース、セルロースアセテートブチレート(CAB)、メチルセルロース(MC)、エチルセルロース(EC)、ヒドロキシエチルセルロース(HEC)、エチルヒドロキシエチルセルロース(EHEC)、ヒドロキシプロピルセルロース(HPC)、カルボキシメチルエチルセルロース(CMEC)、微結晶性セルロース、ポリアクリルアミド、ポリアクリルアミドのアミノ化物、ポリアクリルヒドラジド、アクリルアミド・アクリル酸金属塩共重合体、ポリアクリルアミド・ポリアクリル酸エステル化合物の共重合体、ポリビニルアルコール、アクリルゴム、グアガム、デンプン、シリコーン等から選ばれる1種以上が挙げられる。これらの中でも粘着性

能、価格、着火性等を考慮すると、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩（CMCNa）、グアガムが好ましい。

本発明のガス発生剤組成物には、燃焼温度を低下させて燃焼後の有毒な窒素酸化物、一酸化炭素等の生成量を低減させるため、更に（d）成分の添加剤を配合することができる。

添加剤としては、酸化銅、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化コバルト、酸化マンガン、酸化モリブデン、酸化ニッケル、酸化ビスマス、シリカ、アルミナから選ばれる金属酸化物、水酸化アルミニウム、水酸化コバルト、水酸化鉄から選ばれる金属水酸化物、炭酸コバルト、炭酸カルシウム、塩基性炭酸亜鉛、塩基性炭酸銅から選ばれる金属炭酸塩又は塩基性金属炭酸塩、酸性白土、カオリン、タルク、ベントナイト、ケイソウ土、ヒドロタルサイトから選ばれる金属酸化物又は水酸化物の複合化合物、ケイ酸ナトリウム、マイカ、モリブデン酸塩、モリブデン酸コバルト、モリブデン酸アンモニウムから選ばれる金属酸塩、シリコーン、二硫化モリブデン、ステアリン酸カルシウム、窒化ケイ素、炭化ケイ素等から選ばれる１種以上が挙げられ、これらの中でも水酸化アルミニウム、酸化コバルトが好ましい。

上記した（c）成分のバインダと（d）成分の添加剤は、いずれか一方を配合することができ、両方を併用することもできる。

本発明のガス発生剤組成物が（a）及び（b）と（c）及び／又は（d）成分を含有するものである場合、（a）成分の含有量が好ましくは５～６０重量％、より好ましくは１０～２５重量％、（b）成分の含有量が好ましくは４０～９５重量％、より好ましくは４０～８５重量％、更に好ましくは５０～８０重量％、（c）成分の含有量が好ましくは０．１～１５重量％、より好ましくは１～１０重量％、（d）成分の含有量が好ましくは０．１～２０重量％、より好ましくは３～１５重量％である。

組成物が（a）、（b）及び（c）成分を含有するものである場合の好ましい

一実施形態としては、(a) メラミン、(b) 塩基性硝酸銅及び(c) カルボキシメチルセルロースナトリウム塩を含有するものが挙げられる。この場合の含有量は、(a) メラミン15～25重量%、(b) 塩基性硝酸銅60～80重量%及び(c) カルボキシメチルセルロースナトリウム塩0.1～10重量%が好ましい。

組成物が(a)、(b)及び(c)成分を含有するものである場合の好ましい他の実施形態としては、(a) メラミン、(b) 塩基性硝酸銅及び(c) グアガムを含有するものが挙げられる。この場合の含有量は、(a) メラミン15～25重量%、(b) 塩基性硝酸銅60～80重量%及び(c) グアガム0.1～10重量%が好ましい。

組成物が(a)、(b)及び(c)成分を含有するものである場合の好ましい他の実施形態としては、(a) トリヒドラジノトリアジン、(b) 塩基性硝酸銅及び(c) グアガムを含有するものが挙げられる。この場合の含有量は、(a) トリヒドラジノトリアジン15～25重量%、(b) 塩基性硝酸銅60～80重量%及び(c) グアガム0.1～10重量%が好ましい。

組成物が(a)、(b)、(c)及び(d)成分を含有するものである場合の好ましい一実施形態としては、(a) メラミン、(b) 塩基性硝酸銅、(c) カルボキシメチルセルロースナトリウム塩及び(d) 水酸化アルミニウムを含有するものが挙げられる。この場合の含有量は、(a) メラミン10～25重量%、(b) 塩基性硝酸銅60～80重量%、(c) カルボキシメチルセルロースナトリウム塩0.1～10重量%及び(d) 水酸化アルミニウム1～15重量%が好ましい。

組成物が(a)、(b)、(c)及び(d)成分を含有するものである場合の好ましい他の実施形態としては、(a) メラミン、(b) 塩基性硝酸銅、(c) カルボキシメチルセルロースナトリウム塩及び(d) 酸化コバルトを含有するものが挙げられる。この場合の含有量は、(a) メラミン10～25重量%、(b)



塩基性硝酸銅 60～80 重量%、(c) カルボキシメチルセルロースナトリウム塩 0.1～10 重量% 及び (d) 酸化コバルト 1～10 重量% が好ましい。

組成物が (a)、(b)、(c) 及び (d) 成分を含有するものである場合の好ましい他の実施形態としては、(a) メラミン、(b) 塩基性硝酸銅、(c) グアガム 及び (d) 水酸化アルミニウムを含有するものが挙げられる。この場合の含有量は、(a) メラミン 10～25 重量%、(b) 塩基性硝酸銅 60～80 重量%、(c) グアガム 0.1～10 重量% 及び (d) 水酸化アルミニウム 1～10 重量% が好ましい。

組成物が (a)、(b)、(c) 及び (d) 成分を含有するものである場合の好ましい他の実施形態としては、(a) トリヒドラジノトリアジン、(b) 塩基性硝酸銅、(c) グアガム 及び (d) 水酸化アルミニウムを含有するものが挙げられる。この場合の含有量は、(a) トリヒドラジノトリアジン 10～25 重量%、(b) 塩基性硝酸銅 60～80 重量%、(c) グアガム 0.1～10 重量% 及び (d) 水酸化アルミニウム 1～10 重量% が好ましい。

本発明のガス発生剤組成物は所望の形状に成型することができ、単孔円柱状、多孔円柱状又はペレット状の成型体にすることができる。これらの成型体は、ガス発生剤組成物に水又は有機溶媒を添加混合し、押出成型する方法（単孔円柱状、多孔円柱状の成型体）又は打錠機等を用いて圧縮成型する方法（ペレット状の成型体）により製造することができる。

本発明のガス発生剤組成物又はそれから得られる成型体は、例えば、各種乗り物の運転席のエアバッグ用インフレーター、助手席のエアバッグ用インフレーター、サイドエアバッグ用インフレーター、インフレーターブルカーテン用インフレーター、ニーボルスター用インフレーター、インフレーターブルシートベルト用インフレーター、チューブラーシステム用インフレーター、プリテンショナー用ガス発生器に適用できる。

また本発明のガス発生剤組成物又はそれから得られる成型体を使用するインフ

レータは、ガスの供給が、ガス発生剤からだけのパイロタイプと、アルゴン等の圧縮ガスとガス発生剤の両方であるハイブリッドタイプのいずれでもよい。

更に本発明のガス発生剤組成物又はそれから得られる成型体は、雷管やスクイブのエネルギーをガス発生剤に伝えるためのエンハンサ剤（又はブースター）等と呼ばれる着火剤として用いることもできる。

#### 実施例

以下、実施例により本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらにより限定されるものではない。表中、BCNは塩基性硝酸銅、CMCNaはカルボキシメチルセルロースナトリウム塩、Gumはグアガム、BH TKはピテトラゾールカリウム塩、THTはトリヒドラジノトリアジンを示す。

#### 実施例1～18、比較例1～2

表1に示す組成を有するガス発生剤組成物を製造した。これらの組成物の理論計算に基づく燃焼温度、発生ガス効率（単位mol/100gは組成物100g当たりの発生ガスのモル数を表す）、CO及びNO発生量を表1に示す。

表 1

	組成 (重量%)	燃焼 温度 (K)	発生ガス 効率 mol/100g	CO発生量 (mol/100g)	NO発生量 (mol/100g)
実施例1	メラミン/BCN=20.8/79.2	1503	2.14	$2.5 \times 10^{-4}$	0
実施例2	メラミン/BCN/CMCNa=18.8/78.2/3	1463	2.16	$3.6 \times 10^{-2}$	0
実施例3	メラミン/BCN/CMCNa=20.8/76.2/3	1358	2.28	0.12	0
実施例4	メラミン/BCN/Gum=18.51/78.49/3	1449	2.17	$3.5 \times 10^{-2}$	0
実施例5	メラミン/BCN/CMCNa/Al(OH) <sub>3</sub> =17.76/74.24/3/5	1358	2.15	$3.1 \times 10^{-2}$	0
実施例6	メラミン/BCN/CMCNa/Al(OH) <sub>3</sub> =16.72/70.28/3/10	1292	2.14	$2.8 \times 10^{-2}$	0
実施例7	メラミン/BCN/CMCNa/Al(OH) <sub>3</sub> =15.68/66.32/3/15	1177	2.13	$2.2 \times 10^{-2}$	0
実施例8	メラミン/BCN/CMCNa/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> =17.99/74.01/3/5	1423	2.06	$3.5 \times 10^{-2}$	0
実施例9	メラミン/BCN/CMCNa/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> =17.18/69.82/3/10	1382	1.97	$3.3 \times 10^{-2}$	0
実施例10	メラミン/BCN/Gum/Al(OH) <sub>3</sub> =17.47/74.53/3/5	1358	2.16	$3.1 \times 10^{-2}$	0
実施例11	メラミン/BCN/Gum/Al(OH) <sub>3</sub> =16.43/70.57/3/10	1281	2.15	$2.7 \times 10^{-2}$	0
実施例12	メラミン/BCN/Gum/Al(OH) <sub>3</sub> =15.39/66.61/3/15	1166	2.14	$2.2 \times 10^{-2}$	0
実施例13	メラミン/BCN/Gum/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> =17.70/74.30/3/5	1408	2.07	$3.4 \times 10^{-2}$	0
実施例14	メラミン/BCN/Gum/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> =16.89/70.11/3/10	1367	1.99	$3.3 \times 10^{-2}$	0
実施例15	THT/BCN=23.40/76.60	1786	2.28	$3.3 \times 10^{-3}$	$7.2 \times 10^{-5}$
実施例16	THT/BCN/CMCNa=20.40/76.60/3	1749	2.24	$2.4 \times 10^{-3}$	$2.5 \times 10^{-5}$
実施例17	THT/BCN/Gum=20.00/77.00/3	1739	2.24	$1.2 \times 10^{-3}$	$4.5 \times 10^{-5}$
実施例18	THT/BCN/Gum/Al(OH) <sub>3</sub> =18.9/73.1/3/5	1603	2.23	$1.8 \times 10^{-3}$	$3.1 \times 10^{-6}$
比較例1	BHTK/KNO <sub>3</sub> =51.44/48.56	2393	1.26	$5.1 \times 10^{-4}$	$4.1 \times 10^{-3}$
比較例2	NaN <sub>3</sub> /CuO=61/39	1421	1.41	0	$1.3 \times 10^{-6}$

実施例1～18のいずれの燃焼温度も非アジド系ガス発生剤の比較例1より600℃以上低く、実施例3、5～7、9～14の燃焼温度は、アジド系ガス発生

剤の比較例 2 と比べても低かった。更に、実施例 1 ～ 1 4 は理論上 NO の発生がなく、比較例 1、2 に比べれば NO 発生量の低減効果があることを示していた。また、実施例 1 ～ 1 8 のガス発生効率は、アジド系ガス発生剤の比較例 2 より 50 % 以上高くなった。

#### 実施例 1 9 ～ 2 4

表 2 に示す組成を有するガス発生剤組成物を製造した。これらの組成物の J I S K 4 8 1 0 - 1 9 7 9 の火薬類性能試験法に基づく摩擦感度と落槌感度を試験した。結果を表 2 に示す。

表 2

	組成(重量%)	摩擦感度 (kgf)	落槌感度 (cm)
実施例19	メラミン/BCN/CMCNa=19.80/77.20/3	>36.0	>100
実施例20	メラミン/BCN/CMCNa/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> =17.18/69.82/3/10	>36.0	>100
実施例21	メラミン/BCN/CMCNa/Al(OH) <sub>3</sub> =16.72/70.28/3/10	>36.0	>100
実施例22	メラミン/BCN/CMCNa/酸性白土=20.80/76.20/3/5	>36.0	>100
実施例23	メラミン/BCN/CMCNa/SiO <sub>2</sub> =20.80/76.20/3/5	>36.0	>100
実施例24	メラミン/BCN/CMCNa/マイカ=20.80/76.20/3/5	>36.0	>100

実施例 1 9 ～ 2 4 は、摩擦感度が 3 6 . 0 k g f を超えており、落槌感度が 1 0 0 c m を超えているので、取り扱い時の安全性が高いことが確認された。

#### 実施例 2 5 ～ 3 0

表 3 に示す組成を有するガス発生剤組成物を製造した。これらの組成物について、理学（株）製の T A S 型示差熱分析装置による融解温度、発熱開始温度、T G 重量減少開始温度を測定した。測定時の昇温速度は 2 0 ℃ / m i n、測定雰囲気は窒素ガス、測定時のサンプル量は 1 ～ 2 m g であった。結果を表 3 に示す。

表 3

	組成(重量%)	融解温度 (°C)	発熱分解 開始温度 (°C)	重量減少 開始温度 (°C)
実施例25	メラミン/BCN=25/75	210	237	230
実施例26	メラミン/BCN/CMCNa=20.80/76.20/3	206	233	214
実施例27	メラミン/BCN/CMCNa/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> =17.18/69.82/3/10	203	229	211
実施例28	メラミン/BCN/CMCNa/Al(OH) <sub>3</sub> =16.72/70.28/3/10	204	231	212
実施例29	THT/BCN=23.4/76.6	—	180	185
実施例30	THT/BCN/CMCNa=20.4/76.6/3	—	179	182

実施例25～30は、融解温度、分解開始温度、重量減少開始温度が十分高く、熱安定性が良いことが確認された。

#### 実施例31～35

表4に示す組成を有するガス発生剤組成物を製造した。これらの組成物をストランドに成型して、4900、6860、8820kPaの圧力で、窒素雰囲気下で燃焼速度を測定した。6860kPaの燃焼速度と、4900～8820kPaの間の圧力指数を表4に示す。

表 4

	組成(重量%)	燃焼速度 (mm/sec)	圧力指数
実施例31	メラミン/BCN/CMCNa=19.80/77.20/3	15.89	0.25
実施例32	メラミン/BCN/CMCNa/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> =17.99/74.01/3/5	15.26	0.18
実施例33	メラミン/BCN/CMCNa/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> =17.18/69.82/3/10	14.03	0.16
実施例34	メラミン/BCN/Gum/Al(OH) <sub>3</sub> =17.47/74.53/3/5	13.98	0.18
実施例35	メラミン/BCN/Gum/Al(OH) <sub>3</sub> =16.43/70.57/3/10	10.15	0.20

実施例 3 1 ～ 3 5 に示されたそれぞれの数値は、インフレータ用ガス発生剤組成物としての実用上の条件を満足していることを示していた。

#### 実施例 3 6 ～ 4 8

表 5 に示す組成を有するガス発生剤組成物を製造し、これらの組成物を 2 g のストランドに成型した。このストランドを内容積 1 リットルの密閉ポンプに取り付け、ポンプ内を窒素で置換した後、更に窒素で 6 8 6 0 k P a まで加圧して、ストランドをニクロム線の通電により着火させ、完全に燃焼させた。通電から約 2 0 秒後に燃焼ガスをガスサンプリングバッグに採取し、直ちに、検知管で  $\text{NO}_2$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$  の濃度を分析した。

表 5

	組成(重量%)	$\text{NO}_2$ 生成量 ppm	$\text{NO}$ 生成量 ppm	$\text{CO}$ 生成量 ppm	$\text{CO}_2$ 生成量 ppm
実施例36	メラミン/BCN=20.8/79.2	0	37	50	2300
実施例37	メラミン/BCN/CMCNa=18.8/78.2/3	0	55	110	3000
実施例38	メラミン/BCN/CMCNa=19.8/77.2/3	0	42	150	1700
実施例39	メラミン/BCN/CMCNa=20.8/76.2/3	0	9	130	1400
実施例40	メラミン/BCN/CMCNa/ $\text{Al}(\text{OH})_3$ =17.76/74.24/3/5	0	8	100	1700
実施例41	メラミン/BCN/CMCNa/ $\text{Al}(\text{OH})_3$ =15.72/71.28/3/10	0	13	70	1900
実施例42	メラミン/BCN/CMCNa/ $\text{Al}(\text{OH})_3$ =16.72/70.28/3/10	0	6	130	2100
実施例43	メラミン/BCN/CMCNa/ $\text{Al}(\text{OH})_3$ =17.72/69.28/3/10	0	4	160	1700
実施例44	メラミン/BCN/CMCNa/ $\text{Al}(\text{OH})_3$ =15.68/66.32/3/15	0	5	100	1700
実施例45	メラミン/BCN/CMCNa/ $\text{Co}_3\text{O}_4$ =17.99/74.01/3/5	0	30	110	1500
実施例46	メラミン/BCN/CMCNa/ $\text{Co}_3\text{O}_4$ =17.18/69.82/3/10	0	9	120	1400
実施例47	メラミン/BCN/CMCNa/酸性白土=20.8/76.2/3/5	0	17	170	2100
実施例48	メラミン/BCN/CMCNa/マイカ=20.8/76.2/3/5	0	5	220	2100

## 請求の範囲

1. (a) トリアジン誘導体及び(b) 酸化剤を含有するガス発生剤組成物。
2. (b) 酸化剤が、酸素含有酸化剤である請求項1記載のガス発生剤組成物。
3. (b) 酸化剤が、酸素酸塩、金属酸化物、金属複酸化物、金属過酸化物及び塩基性金属硝酸塩から選ばれる1種以上である請求項1又は2記載のガス発生剤組成物。
4. 塩基性金属硝酸塩が、塩基性硝酸銅、塩基性硝酸コバルト、塩基性硝酸亜鉛、塩基性硝酸マンガン、塩基性硝酸鉄、塩基性硝酸モリブデン、塩基性硝酸ビスマス及び塩基性硝酸セリウムから選ばれる1種以上である請求項3記載のガス発生剤組成物。
5. (a) トリアジン誘導体が、トリアジン、メラミン、トリヒドラジノトリアジン、トリメチロールメラミン、アルキル化メチロールメラミン、アンメリン、アンメリド、アンメランド、シアヌル酸、シアヌル酸誘導体、メラム、メレム、メラミンの硝酸塩、メラミンの過塩素酸塩、メラミンのニトロ化合物から選ばれる1種以上である請求項1～4のいずれか1項記載のガス発生剤組成物。
6. (a) 成分の含有量が5～60重量%で、(b) 成分の含有量が40～95重量%である請求項1～5のいずれか1記載のガス発生剤組成物。
7. 更に、(c) バインダ及び/又は(d) 添加剤を含有する請求項1～6のいずれか1記載のガス発生剤組成物。
8. (c) 成分のバインダが、カルボキシメチルセルロース、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩、カルボキシメチルセルロースカリウム塩、カルボキシメチルセルロースアンモニウム塩、酢酸セルロース、セルロースアセテートブチレート、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルエチルセルロース、微結晶性セルロース、ポリアクリルアミド、ポリア

クリルアミドのアミノ化物、ポリアクリルヒドラジド、アクリルアミド・アクリル酸金属塩共重合体、ポリアクリルアミド・ポリアクリル酸エステル化合物の共重合体、ポリビニルアルコール、アクリルゴム、グアガム、デンプン、シリコンから選ばれる１種以上である請求項７記載のガス発生剤組成物。

９．（ｄ）成分の添加剤が、酸化銅、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化コバルト、酸化マンガン、酸化モリブデン、酸化ニッケル、酸化ビスマス、シリカ、アルミナから選ばれる金属酸化物、水酸化アルミニウム、水酸化コバルト、水酸化鉄から選ばれる金属水酸化物、炭酸コバルト、炭酸カルシウム、塩基性炭酸亜鉛、塩基性炭酸銅から選ばれる金属炭酸塩又は塩基性金属炭酸塩、酸性白土、カオリン、タルク、ベントナイト、ケイソウ土、ヒドロタルサイトから選ばれる金属酸化物又は水酸化物の複合化合物、ケイ酸ナトリウム、マイカ、モリブデン酸塩、モリブデン酸コバルト、モリブデン酸アンモニウムから選ばれる金属酸塩、シリコン、二硫化モリブデン、ステアリン酸カルシウム、窒化ケイ素、炭化ケイ素から選ばれる１種以上である請求項７記載のガス発生剤組成物。

１０．（ｃ）成分の含有量が０．１～１５重量％で、（ｄ）成分の含有量が０．１～２０重量％である請求項７、８又は９記載のガス発生剤組成物。

１１．（ａ）成分がメラミン又はトリヒドラジノトリアジンで、（ｂ）成分が塩基性硝酸銅である請求項１～１０のいずれか１項記載のガス発生剤組成物。

１２．（ａ）メラミン又はトリヒドラジノトリアジン１５～４５重量％及び（ｂ）塩基性硝酸銅５５～８５重量％を含有する請求項１１記載のガス発生剤組成物。

１３．（ａ）メラミン又はトリヒドラジノトリアジン、（ｂ）塩基性硝酸銅及び（ｃ）カルボキシメチルセルロースナトリウム塩又はグアガムを含有する請求項７記載のガス発生剤組成物。

１４．（ａ）メラミン１５～２５重量％、（ｂ）塩基性硝酸銅６０～８０重量％及び（ｃ）カルボキシメチルセルロースナトリウム塩又はグアガム０．１～１０重量％を含有する請求項１３記載のガス発生剤。



15. (a) トリヒドラジノトリアジン15～25重量%、(b) 塩基性硝酸銅60～80重量%、(c) カルボキシメチルセルロースナトリウム塩又はグアガム0.1～10重量%を含有する請求項13記載のガス発生剤組成物。

16. (a) メラミン10～25重量%、(b) 塩基性硝酸銅60～80重量%、(c) カルボキシメチルセルロースナトリウム塩0.1～10重量%及び(d) 水酸化アルミニウム1～15重量%又は酸化コバルト1～10重量%を含有する請求項10記載のガス発生剤組成物。

17. (a) トリヒドラジノトリアジン10～25重量%、(b) 塩基性硝酸銅60～80重量%、(c) カルボキシメチルセルロースナトリウム塩0.1～10重量%及び(d) 水酸化アルミニウム1～15重量%又は酸化コバルト1～10重量%を含有する請求項10記載のガス発生剤組成物。

18. 請求項1～17のいずれか1項記載のガス発生剤組成物を押出成型して得られる単孔円柱状又は多孔円柱状のガス発生剤組成物成型体。

19. 請求項1～17のいずれか1項記載のガス発生剤組成物を圧縮成型して得られるペレット状のガス発生剤組成物成型体。

20. 請求項1～19のいずれか1項記載のガス発生剤組成物又はガス発生剤組成物成型体を用いるエアバッグ用インフレーター。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/00711

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C06D5/00, B60R21/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C06D5/00, B60R21/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US, 5773754, A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 30 June, 1998 (30.06.98), Claims 1, 6; Column 2, lines 22 to 23 Claim 7; example 5; Column 3, lines 6 to 13; Column 2, line 65 Claim 8; Column 2, lines 10 to 15; Column 3, lines 47 to 52 & EP, 0811589, A1 & JP, 9-328387, A	1-3,5-6 7-10 18-20
Y	US, 5608183, A (Morton International, Inc.), 04 May, 1997 (04.05.97), Claim 4; Column 2, lines 13 to 32 & EP, 0795528, A1 & JP, 9-328389, A	4,11-17
X	EP, 0949225, A1 (TRW Airbag Systems GmbH & Co. KG), 13 October, 1999 (13.10.99), Claims 1, 4 Column 5, lines 1 to 2; Column 1, Par. No. [0001] & JP, 11-343192, A	1-6,11-12 19-20
Y	EP, 0820971, A2 (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 28 January, 1998 (28.01.98),	13-18

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
"A" document defining the general state of the art which is not  
considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the international filing  
date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is  
cited to establish the publication date of another citation or other  
special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other  
means  
"P" document published prior to the international filing date but later  
than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or  
priority date and not in conflict with the application but cited to  
understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered novel or cannot be considered to involve an inventive  
step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered to involve an inventive step when the document is  
combined with one or more other such documents, such  
combination being obvious to a person skilled in the art  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
01 March, 2001 (01.03.01)

Date of mailing of the international search report  
13 March, 2001 (13.03.01)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/00711

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Claims 10 to 11, 21 to 22 & JP, 10-87390, A  WO, 96/26169, A (DYNAMIT NOBEL, AKTIENGESELLSCHAFT), 29 August, 1996 (29.08.96), Claim 1 & JP, 11-500098, A	1-20

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl' C06D5/00, B60R21/26

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl' C06D5/00, B60R21/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2000年

日本国登録実用新案公報 1994-2000年

日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US, 5773754, A (ダイセル化学工業株式会社) 30.6月.1998(30.06.98) 請求項1、請求項6、第2欄第22~23行 請求項7、実施例5、第3欄第6~13行、第2欄第65行 請求項8、第2欄第10~15行、第3欄第47~52行 &EP, 0811589, A1 &JP, 9-328387, A	1-3, 5-6 7-10 18-20
Y	US, 5608183, A (Morton International, Inc.) 4.5月.1997(04.05.97) 請求項4、第2欄第13~32行 &EP, 0795528, A1 &JP, 9-328389, A	4, 11-17

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01.03.01

国際調査報告の発送日

13.03.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

木村 敏康



4V

8910

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP, 0949225, A1 (TRW Airbag Systems GmbH & Co. KG) 13. 10月. 1999 (13. 10. 99) 請求項 1、請求項 4 第 5 欄第 1 ～ 2 行、第 1 欄段落 [0001] &JP, 11-343192, A	1-6, 11-12 19-20
Y	EP, 0820971, A2 (ダイセル化学工業株式会社) 28. 1月. 1998 (28. 01. 98) 請求項 10 ～ 11、請求項 21 ～ 22 &JP, 10-87390, A	13-18
Y	WO, 96/26169, A (DYNAMIT NOBEL, AKTIENGESELLSCHAFT) 29. 8月. 1996 (29. 08. 96) 請求項 1 &JP, 11-500098, A	1-20